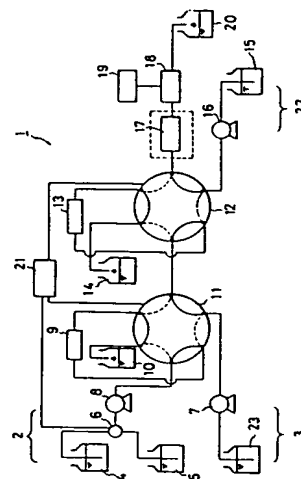


(54) QUANTITATIVE ANALYSIS OF ALKALINE EARTH METAL BY ION CHROMATOGRAPHY

(11) 1-292249 (A) (43) 24.11.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-120700 (22) 19.5.1988
 (71) TOSOH CORP (72) KIYOTAKA SHIGEHIO(2)
 (51) Int. Cl. G01N30/02, G01N30/08, G01N30/46, G01N30/88

PURPOSE: To quantitatively analyze an alkaline earth metal with high sensitivity, by using a holding column composed of a cation exchanger between a concn. column for an alkaline earth metal and an alkaline earth metal separation column composed of the cation exchanger.

CONSTITUTION: A diluted sample is sent in the concn. column 9 within a six-way change-over valve 11 by a pump 8. An alkaline earth metal is selectively adsorbed and concn. in the concn. column 9. Next, a washing solution is sent to the concn. column 9 to discharge the salt adhered to said column to a drain 10. Subsequently, an eluate 23 is sent to the concn. column 9 to be transferred to the holding column 13 in the six-way change-over valve 12. A part of the initial eluent passing through the holding column 13 is purged from a drain discharge port 14. Next, the alkaline earth metal held to the holding column is eluted by the eluant 15 to be transferred to a separation column 17. Each element separated by the separation column is determined by an ion conductivity detector.

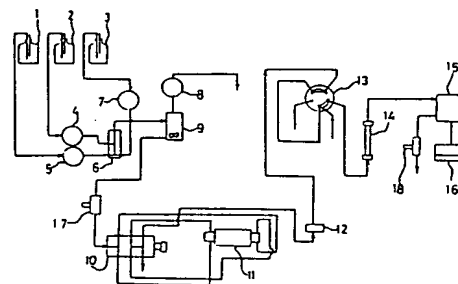


(54) METHOD AND APPARATUS FOR SEPARATING AND ANALYZING POLYIMIDE RESIN

(11) 1-292250 (A) (43) 24.11.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-121804 (22) 20.5.1988
 (71) HITACHI LTD (72) SHIGEYOSHI KAWAZOE(3)
 (51) Int. Cl. G01N30/34, B01D15/08, G01N30/88

PURPOSE: To easily search the optimum separation condition of a decomposed substance, by arranging a hydrogen ion densitometer (pH meter) to the fundamental constitution of a liquid chromatograph and monitoring a change in the pH of an eluate eluted in a gradient manner.

CONSTITUTION: Eluates 1, 2, 3 flow through a pre-mixing tank 6 and a mixing tank 9 through solenoid valves 4, 5, 7 and further flow through a pH value detection part 17 provided with a pH meter and a flow passage change-over valve 10 to reach a liquid feed pump 11. The eluate mixture is sent to a pressure detection part 12, a sample injection valve 13, a separation column 14, a visible ultraviolet part absorptiometric detection part 15 and a pH detection part 18 by the liquid feed pump 11. The pH detection part 17 monitors whether the eluate composition mixed by the mixing tank 9 is proper to electrically or artificially control the eluate composition. The pH detection part 18 monitors pH value at the point of time when the decomposed component concerned is eluted to make clear a pH region permitting the elution of said decomposed component.



(54) METHOD FOR MEASURING AVERAGE VALENCY OF COPPER IN COPPER COMPOUND

(11) 1-292251 (A) (43) 24.11.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-122442 (22) 19.5.1988
 (71) SUMITOMO ELECTRIC IND LTD (72) MARI KUBOTA
 (51) Int. Cl. G01N31/00, G01N33/00

PURPOSE: To accurately measure the average valency of copper in a copper compound, by using an acid generating no free iodine alone in the coexistence of an iodine ion to dissolve the copper compound and subsequently quantifying the generated amount of iodine and the amount of copper.

CONSTITUTION: A very small amount (about 2mg) of a powder sample of YBa₂Cu₃O_{7-x} is taken to be put in a beaker covered with light blocking paper and about 5ml of 50% acetic acid containing 1% of potassium iodide is added to said sample. Since the superconductor is dissolved after about 20min, the resulting solution is diluted with about 60ml of distilled water. This solution is titrated with an N/100 or N/500 sodium thiosulfate solution to determine the amount of iodine. Potassium iodide/g is added to the titrated solution to dissolve copper iodide completely and copper is subsequently analyzed by ICP photometric analysis to determine the amount of copper. The average valency of copper is calculated from the ratio of the amount (mol unit) of copper and the amount (mol unit) of iodine.

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-292249

⑬ Int. Cl.⁴

G 01 N 30/02
30/08
30/46
30/88

識別記号

庁内整理番号

B-7621-2G
7621-2G
A-7621-2G
B-7621-2G

⑭ 公開 平成1年(1989)11月24日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 イオンクロマト法によるアルカリ土類金属の定量分析法

⑯ 特 願 昭63-120700

⑰ 出 願 昭63(1988)5月19日

⑱ 発 明 者	重 弘	清 隆	山口県新南陽市川崎3丁目5-23
⑱ 発 明 者	本 正	孝 也	山口県新南陽市政所1丁目16-38
⑱ 発 明 者	雲 井	貞 勝	山口県光市虹ヶ丘5丁目6番7号
⑲ 出 願 人	東 ソ ー 株 式 会 社		山口県新南陽市大字富田4560番地

明 細 書

1 発 明 の 名 称

イオンクロマト法によるアルカリ土類金属の
定量分析法

2 特 許 請 求 の 範 囲

(1) アルカリ金属塩水溶液中のアルカリ土類金属をイオンクロマトグラフィーにて定量分析するにあたり、アルカリ土類金属の濃縮カラムと陽イオン交換体から成るアルカリ土類金属の分離カラムとの間に、陽イオン交換体から成る保持カラムを用いることを特徴とするアルカリ土類金属の定量分析法。

(2) 請求項(1)記載の濃縮カラムがイミノジ酢酸型キレート樹脂を充填して成るカラムであるアルカリ土類金属の定量分析法。

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、アルカリ金属塩水溶液中のアルカリ

土類金属を高感度に定量分析する方法に関する。

イオン交換膜法食塩電解工業において、供給塩水中の微量アルカリ土類金属の分析およびその工程管理或いは、冷却水として使用される海水中のアルカリ土類の管理等は、工業上重要である。

〔従来の技術〕

水溶液中のカルシウムやマグネシウムの定量分析法として従来よりキレート滴定法、原子吸光法、フレイムレス原子吸光法が知られている。

アルカリ土類金属元素と類似した化学的、物理的挙動を示すアルカリ金属の塩を含有する系において、特にアルカリ金属塩濃度が大きい系においては、アルカリ土類金属の高感度定量は困難であった。例えばケミカルアブストラクト93巻1006426dに示されるように、キレート滴定法による海水中のカルシウムやマグネシウムの定量分析では、感度および精度面で、良好とは言えない。また、ケミカルアブストラクト95巻1555867yにおいて、海水中のカルシウムとマグネシウムを、光度計を用いコンプレキシメトリック滴

定法にて定量している、検出限界は1ppmであり、感度面で十分とは言えない。

特開昭59-5956号公報において、飽和食塩水中に存在するカルシウムとマグネシウムのアルカリ土類金属を吸光光度法にて分析し、カルシウムのみを数10ppbレベルの感度で定量分析している。この分析法は、アルカリ土類金属の中で、カルシウムの単一成分のみを分析するものであり、共存するマグネシウムあるいはストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属成分の定量はできない。また、コンプレクソーンとしてのアリザリンアシッドブラックSNは、カルシウムのみならず、ストロンチウムとも錯化反応を起し発色するため、塩水中にストロンチウムが共存する場合、分析精度面で信頼性に乏しい。

〔発明が解決しようとする問題点〕

イオン交換膜法によるアルカリ金属塩化物の電解工業において、供給塩水中のアルカリ土類金属濃度は、通常1ppmレベル以下での管理が望まれている。そこで、アルカリ金属塩を大量に含有

量分析するにあたり、アルカリ土類金属の濃縮カラムと陽イオン交換体から成るアルカリ土類金属の分離カラムとの間に、陽イオン交換体から成る保持カラムを用いることを特徴とするアルカリ土類金属の定量分析法を提供するものである。以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明の濃縮カラムには、通常キレート樹脂が使用される。無機塩等の陽イオンを大量に含有する試料であっても、アルカリ土類金属を選択的に吸着する能力を有するものであれば、キレート樹脂の種類については、特に限定されるものではない。

例えば、キレート樹脂の官能基としては、カルボン酸型 $[-COOH]$ 、ポリアミン型 $[-CH_2CH_2NH-]$ 、イミノジ酢酸型 $[-N(CH_2COOH)_2]$ 、ヒドロキサム型 $[-CONHOH]$ 、オキサム型 $[-C(NH_2)NOH]$ 、 β -ジケトン型 $[-COCH_2COCH_3]$ 、リン酸型 $[-PO(OH)_2]$ 、アミノリン酸型

する水溶液中のアルカリ土類金属を定量分析するにあたり、①検出限界数十～数百ppbレベルの高感度分析、②カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムの四元素を同時に定量分析、③優れた分析精度等を満足する高感度分析法の開発が望まれている。

〔問題解決のための手段〕

本発明者らは、イオンクロマトグラフ法により、前期3つの要件を満足するアルカリ金属塩水中のアルカリ土類金属の定量分析について鋭意検討した結果、濃縮カラムに濃縮されたアルカリ土類金属を溶離させ、次いで一旦陽イオン交換体から成る保持カラムに保持し、さらに溶離液にて保持カラムより溶離されたアルカリ土類金属を分離カラムにて各々の元素成分に分離し、電気伝導度検出器にて検出することにより高感度でアルカリ土類金属を定量分析できるという新規なイオンクロマトグラフ分析システムを完成するに至った。

即ち、本発明はアルカリ金属塩水溶液中のアルカリ土類金属をイオンクロマトグラフィーにて定

$[-NH-CH_2-PO(OH)_2]$ 等が挙げられる。

本発明において好ましくは、イミノジ酢酸型キレート樹脂が用いられる。本発明の分析対象となるアルカリ金属塩水溶液を濃縮カラムへ注入する場合、分析操作中、アルカリ金属塩の析出トラブルがない条件下で実施される。アルカリ金属塩の飽和濃度以下の水溶液であれば、直接、試料液を濃縮カラムへ注入しても何ら差し支えはないが、一般に好ましくは、アルカリ金属塩飽和濃度に対し、1/2～1/10希釈に相当するアルカリ金属塩濃度に調整され、分析に供される。

試料注入量は、試料中のアルカリ土類金属濃度に依存し、特に限定されるものではない。キレート樹脂の交換容量や、検出限界値を考慮し、適宜選択される。

濃縮カラムへ注入される試料液は、水素イオン濃度(pH)11以下に調整される。好ましくはpH7～10.5に調整される。pH7以下ではキレート樹脂に対するアルカリ土類金属の保持効

率が低下する。また、pH 11以上ではアルカリ土類金属の析出が起こり、分析精度面で好ましくない。試料注入後の濃縮カラムは純粋或いは、試料液と同程度のpHに調整された液にて洗浄される。試料液中のアルカリ土類金属を吸着したキレート樹脂カラムより、アルカリ土類金属を脱離するための脱離液として通常鉱酸、有機酸、含窒素有機化合物の鉱酸塩または有機酸塩等の水溶液が用いられる。ここで使用される鉱酸として硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等、有機酸として、シュウ酸、酒石酸、クエン酸等、含窒素有機化合物として、ピリジン、ピロリン、アルキルアミン、エチレンアミン、プロピレンアミン、芳香族アミン等が例示される。

脱離液としては、使用される濃縮カラムの種類により異なるが、濃縮カラムからのアルカリ土類金属の脱離効率の高い鉱酸、有機酸、含窒素有機化合物塩または単独乃至それらの酸や塩の組み合わせにより適宜選択使用される。

濃縮カラムを通過した脱離液は、陽イオン交換

体を充填して成る保持カラムに送られ、脱離液中のアルカリ土類金属が、保持カラムに、一旦保持される。保持カラムとしては、スルホン酸基又はカルボン酸基を導入した、陽イオン交換樹脂、陽イオン交換膜、陽イオン交換繊維などを使用することができるが、アルカリ土類金属を吸着保持する機能をもった交換体であれば、その形態は、特に制限されるものではない。

次に保持されたアルカリ土類金属は、溶離液によって保持カラムより脱離され、分離カラムへ供給される。溶離液として通常含窒素有機化合物の各種有機酸塩水溶液が用いられる。

その含窒素有機化合物として、脂肪族アミンや芳香族アミンが使用される。また、有機酸として、脂肪族モノカルボン酸、ジカルボン酸やヒドロキシ基含有カルボン酸等が使用される。例えば、エチレンアミンの酒石酸塩、クエン酸塩、フェニレンジアミンのシュウ酸塩、リンゴ酸塩、マレイン酸塩等の水溶液が例示される。

分離カラムは、陽イオン交換樹脂を充填したも

のであって、アルカリ土類金属陽のカラムとして分離能力を有するものが使用でき、特に限定されない。分離カラム内で各金属毎に分離された液は、電気伝導度検出器で検出され、データ処理装置で定量化される。

〔発明の効果〕

本発明の比較例に示される如く、大量のアルカリ金属塩と微量のアルカリ土類金属塩が共存する試料に対し、濃縮カラムと分離カラムから成る分析システムを用いた汎用的なイオンクロマト分析法を適用した場合、大量に存在するアルカリ金属イオンの妨害によりアルカリ土類金属イオンの高感度定量は極めて困難であった。濃縮カラムと分離カラムの間に、新たに陽イオン交換体から成る保持カラムを装入した本発明の方法により、アルカリ金属イオンの影響を全く排除することが可能となった。その結果、アルカリ土類金属イオンを高感度で再現性良く分析できるとともに、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウムの四元素を同時に定量分析可能となった。

これらの点より、本発明は優れた分析技術といえる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

濃縮カラムには市販のイミノジ酢酸片キレート樹脂(200~400メッシュ)5gをテフロンチューブで作成したミニカラムに充填したものを、保持カラムと分離カラムには市販の陽イオン交換樹脂(商品名IC-Cation東ソー株式会社製)を使用した。

これ等のカラムは市販イオンクロマト装置(PT-8000試料前処理装置,CCPM-コンピューターコントロールマルチポンプ,CM-8---電気伝導度検出器...いづれも東ソー株式会社製と組み合わせ、第1図の様にシステム化した。

この装置に標準添加した精製塩水(NaCl-

300g/l, Ca, Mg = 1ppm, Sr, Ba = 5ppm) 溶液を1/4に純水で希釈した溶液4mlを注入し塩水中のカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム各濃度を測定した。

希釈試料(4)はポンプ(8)により六方切換バルブ(11)内の濃縮カラム(9)に送入される。この濃縮カラム内でアルカリ土類金属が選択的に吸着し、濃縮される。食塩はドレイン(10)に排出される。次に切換バルブ(6)が切り換わり、洗浄液(5)を濃縮カラムへ送液し、付着している食塩をドレイン(10)に排出する。次に六方切換バルブ(11)が、点線側に切り換わり脱離液(23)が濃縮カラム(9)に送液され、六方切換バルブ(12)内の保持カラム(13)へと移送される。保持カラムを通過した初期溶液の一部をドレイン排出口(14)よりバージする。次に六方切換バルブ(12)が切換わり、保持カラム内に保持されたアルカリ土類金属が、溶離液(15)により溶離され、分離カラム(17)へと移送される。分離カラムにより分離されたカ

ルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム各元素は、イオン伝導度検出器により定量される。

なお洗浄液(5)としてはpH10のアンモニア水を、脱離液(23)としてはエチレンジアミン2mMと酒石酸4mMを含む溶液を塩酸でpH2.5にした混合液を、溶離液(15)としてはエチレンジアミン2mMと酒石酸4mMを含む溶液をそれぞれ使用した。

得られた結果のクロマトグラムを第2図に示す。①はマグネシウム、②はカルシウム、③はストロンチウム及び④はバリウムを示す。

これらの各元素の検出限界は、カルシウム = 100ppb, マグネシウム = 200ppb, ストロンチウム = 200ppb, バリウム = 500ppbであった。

比較例1

陽イオン保持カラム(13)を削除し、その代わりに100μmのサンプリングチューブを設置した以外は実施例1と同様な分析システムを用い、

実施例1と同一の試料のイオンクロマトグラフ分析を行った。

即ち、濃縮カラムに保持されたアルカリ土類金属は脱離液の中でアルカリ土類金属濃度が最も大きいフラクション100μmに相当する液を溶離液により分離カラム(17)へと移送し、分離カラムにより分離されたカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム各元素を、イオン伝導度検出器で定量した。しかし感度面で不十分である為クロマトグラム上にピークとして検出し得なかった。

4 図面の簡単な説明

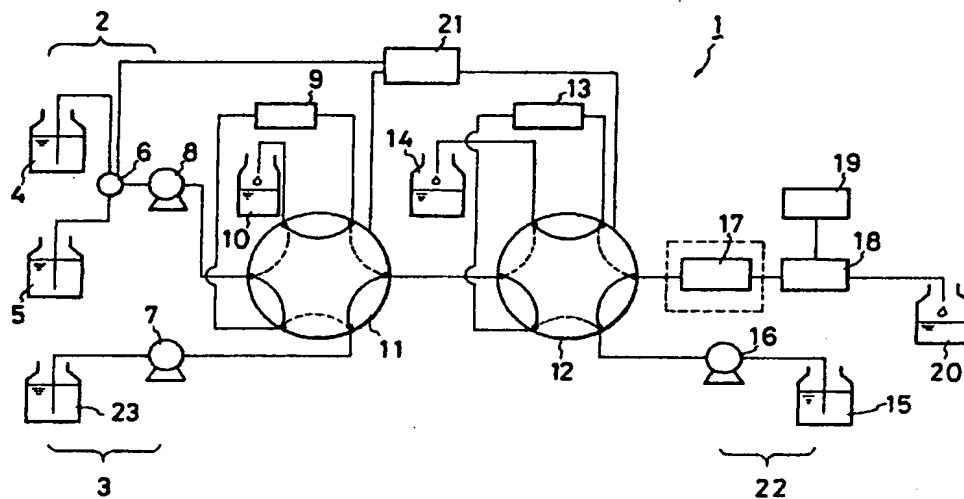
第1図は、本発明方法を実施する際の分析装置の一実施例を示す構成概略図であり、第2図は本発明実施例で得られた分析結果クロマトグラムである。

- 1…飽和塩水中のアルカリ土類金属分析装置
- 2…試料、洗浄液導入部
- 3…脱離液導入部

- 4…試料溶液
- 5…洗浄液
- 6…切換バルブ
- 7,8,16…中圧定量ポンプ
- 9…キレート樹脂カラム
- 10,14,20…ドレイン排出口
- 11,12…六方切換バルブ
- 13…陽イオン保持カラム
- 17…陽イオン分離カラム
- 18…電気伝導度検出器
- 19…データ処理装置
- 21…コントローラ(試料前処理装置)
- 22…溶離液導入部

特許出願人 東ソー株式会社

第 1 図



第 2 図

